

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-45838

(43)公開日 平成10年(1998) 2月17日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 210/02			C 0 8 F 210/02	
2/00			2/00	Z
// (C 0 8 F 210/02				
218: 08)				
(C 0 8 F 210/02				

審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 5 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平9-130536	(71)出願人	390023607 バイエル・アクチエンゲゼルシャフト BAYER AKTIENGESELLS CHAFT ドイツ連邦共和国デー51368 レーフエル クーゼン (番地なし)
(22)出願日	平成9年(1997) 5月6日	(72)発明者	リカルダ・ライベリヒ ドイツ63225ランゲン・ズユートリヘリン グシュトラーセ191アー
(31)優先権主張番号	1 9 6 1 8 8 3 3. 4	(72)発明者	ラルフ・ドールン ドイツ51467ベルギツシユグラートバツ ハ・アムグリユーネンパイアー10
(32)優先日	1996年5月10日	(74)代理人	弁理士 小田島 平吉
(33)優先権主張国	ドイツ (D E)		最終頁に続く

(54)【発明の名称】 エチレン/酢酸ビニルコポリマーの製造法

(57)【要約】

【課題】 経済的可能性の向上したエチレンと極性モノマーのコポリマーの製造方法。

【解決手段】 エチレンと極性モノマーを圧力下で、不活性希釈剤として超臨界二酸化炭素の存在下で反応させる、エチレンと極性モノマーのコポリマーの製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 エチレンと極性モノマーを圧力下で、不活性希釈剤として超臨界二酸化炭素の存在下で反応させる、エチレンと極性モノマーのコポリマーの製造方法。

【請求項2】 エチレンと酢酸ビニルを、超臨界二酸化炭素の存在下で、31-200℃の温度および73-3000バールの圧力下で重合させる、請求項1に記載の方法。

【請求項3】 エチレンとメチルアクリレートを超臨界二酸化炭素の存在下で、31-200℃の温度および73-3000バールの圧力下で重合させる、請求項1に記載の方法。

【請求項4】 反応を管状流反応槽中で行わせる、請求項1に記載の方法。

【請求項5】 反応を多段攪拌反応槽カスケード中で行わせる、請求項1に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】本発明は、超臨界の二酸化炭素の存在下で、エチレンと極性モノマーのコポリマーを製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】エチレン/酢酸ビニルコポリマー(レバプレン:Levapren)は、一般に連続溶液重合、乳化重合または塊状重合により製造することができる。重合は、ラジカル的に開始され、そしてモノマー単位が統計的に分布しているコポリマーを生成する。

【0003】エチレンと酢酸ビニルの共重合パラメータは1に近い。例えば90℃および1000バールの圧力で各々50重量%のエチレンと酢酸ビニルの混合物に関しては、“アゼオトロープな”挙動が生じる(米国特許第3 16 8 456号明細書、R.D.Burkhart, J. Poly. Sci. part A 1 (1963)1137)。この種のモノマー混合物を用いると、ポリマーの組成は、広い転化範囲にわたって一定のままである。共重合パラメータは、温度、圧力、そして場合によっては存在する溶媒に依存する。

【0004】工業的には、EVMポリマーは、1000-3000バールの圧力で連続塊状重合によるか(G.W.Gilby, Dev. Rubber Technol. 3 (1981), 101)、または溶液中で200-1000バールの圧力によるか(米国特許第3 325 460号明細書、独出特許出願公開第 1495 767号、同 14 95 660 号、同 11 26 613号、同 11 26 614号明細書)、のいずれかで製造される。塊状重合で得られる生成物は、高濃度の酢酸ビニルの高い移動定数のために、低い平均分子量が達成されるだけであるので、45%の最大酢酸ビニル含量を有する(H.Batl, Kautsch, Gummi, Kunst. 25 (1972) 4 25)。

【0005】溶液重合は、広範囲のコモノマー比の使用を可能にする。この方法での酢酸ビニル量の下限は、臨界デミキシング圧(critical demixing pressure)により決定される。部分的にゲル化した物質の形成を減らす

ために、重合は臨界デミキシング圧より上で行わなければならない。ここでは、技術的に達成することができる反応槽の圧縮強さが、限界を設定する。

【0006】溶液重合法では、可能な限り少量の移動溶媒(例えばtert-ブタノール、ベンゼン、トルエン)を加えて、エチレン/酢酸ビニルの混合物が(場合によっては“アゼオトロープな”比で)が使用される(欧州特許出願公開第374 666号、同第374 664号、同第374 660号明細書)。tert-ブタノール中でのエチレンと酢酸ビニルの重合に関して、上記明細書は、できる限りゲルが無い生成物を得るための、かつ反応中に相のデミキシングを避けるための手段を記載している。高圧重合装置では、圧力限界に依存して、特定の最小酢酸ビニル含量を持つコポリマーを製造することができる。380バールの装置では、これらは約40重量%の酢酸ビニルを含有する生成物である。重合は、一般に、多段攪拌反応槽カスケード中で行われる。

【0007】1-200バールの圧力および30-70℃の温度範囲で行われる乳化重合も、エチレン/酢酸ビニルコポリマーの製造のために知られている。このポリマーは、高いゲル含量を有しそして加硫することができない(B.V.MitraおよびM.R.Katti, Pop, Plast. 18 (1973) 15)。酢酸ビニル含量は、60-100%である。

【0008】溶媒の使用および乳化液中の重合は、純粋な塊状重合と比較した時に、より一層粘度が低い反応混合物および大変向上した反応槽中の熱の散逸を導く。

【0009】溶液重合法の実質的な欠点は、溶媒の除去および回収が技術的に複雑な方法であるということである。乳化重合法の場合は、生成する排出物を処理しなければならない。

【0010】塊状重合法は、高い転化率で、大変粘稠な反応融成物を導くので、系内の熱および物質の輸送が阻害され、反応中に技術的な問題が生じる。したがって塊状重合法の現在の常法では、転化率の可能性は20%未満であり、一方溶液重合法は、最高70%の転化率を達成することができる。残存モノマーの除去は、蒸留、例えば技術的に複雑なスクリュウ、薄層または押出蒸発器により行われている(独出特許出願公開第 21 38 176号明細書)。

【0011】この方法の代わる方法は、ポリマーからの残存モノマーの抽出である。例えば抽出は、超臨界CO₂(独出特許出願公開第 33 23 940号明細書、米国特許第 4 695 621号明細書、同第4 703 105号明細書、独出特許出願公開第 39 38 877号明細書)を用いて行うことができる。条件に依存して、この方法により50-15ppmの残存モノマー濃度を生じる。

【0012】

【発明の構成】したがって本発明は、効果的な熱の散逸を可能とし、反応混合物の粘性を低く維持し、効果的な材料輸送特性を有し、小さな移動定数を有し、生理的に

無害であり、ポリマーから容易に除去することができ、そして残存モノマーの除去を容易にする希釈剤中でエチレンと酢酸ビニルまたはメチルアクリレートのような極性モノマーのコポリマーを得る方法を提供することを目的とする。

【0013】この目的は、本発明に従って、不活性な希釈剤として超臨界二酸化炭素の存在下で、エチレンと極性モノマーのコポリマーを製造する方法により達成される。

【0014】この方法を使用して行なうことができるラジカル溶液重合では、酢酸ビニル、アクリレート、メタアクリレート、酢酸アルケニルおよびCO（一酸化炭素）を、エチレンに加えてモノマーとして使用することができる。好適なモノマーは、酢酸ビニルおよびメチルアクリレートである。

【0015】超臨界状態の二酸化炭素の性質は、J. A. Hatt, J. Org. Chem. 4 (1984) 5097に記載されている。それによると、二酸化炭素の臨界点は約31℃および73バールにある。

【0016】重合は73-3000バールの圧力範囲および約31℃より高い温度で行うことができる。100-500バールの圧力が好ましい。好適な重合温度は60-150℃である。

【0017】エチレンと酢酸ビニルまたはメチルアクリレートは、モノマー混合物中に20/80-80/20の重量比で存在する。

【0018】重合反応は、ラジカル的に分解する開始剤により開始する。モノマーの重合に知られているすべての開始剤を使用することができる。例えば80-130℃の温度範囲では、ジベンゾイルペルオキシド、2,2-アゾビス-(イソブチロニトリル)、tert-ブチルペルビバレート、アゾビス-イソバレロニトリルが適当である。120℃より高い温度では、tert-ブチルペルベンゾエート (IBPB) を使用することができ、145℃より高い温度では、ジ-tert-ブチルペルオキシド (DTBP) のようなペルオキシドを使用することができる。適当なラジカル生成剤の選択は、通常、重合を促進する重合温度およびその動力学に支配される。

【0019】開始剤は、重合に通常使用される量で使用する；100重量部のモノマーに対して、0.005-10、好ましくは0.01-5重量部の開始剤である。100重量部のモノマー混合物に対して、一般に5-1500、好ましくは50-900重量部のCO₂が使用される。場合によっては、100重量部のモノマー混合物に対して、わずか5-200重量部、またはさらにわずか20-70重量部のCO₂を使用することが有利であることもある。

【0020】重合反応は適切に設計された加圧装置内で、バッチ的にまたは連続的に行なうことができる。

【0021】重合中に生成した熱を除去するために、加圧装置は冷却システムを装備していることが望ましい。

さらに、装置は加熱可能で、かつ混合装置、例えば攪拌機（バドル、アンカーまたはガス分散攪拌機）を装備すべきである。

【0022】重合は、例えば酢酸ビニルが最初に加圧容器に導入され、そして開始剤をその中に溶解し、オートクレーブを密閉し、そして次にガス状エチレンおよび液体二酸化炭素を導入するように行うことができる。次に反応混合物を、所望の重合温度に加熱する。重合終了後、反応混合物を冷却し、そして圧力を下げることにより二酸化炭素を分離する。次にポリマーは、固体残渣として得られる。

【0023】特に有利な本発明の実施方法は、反応を連続的に供給する管状反応槽中で行うことから成る。基本的には、長さ対直径の比率が10より大きい任意の耐圧装置が管状反応槽として適する。反応管の長さは、温度、圧力、CO₂含量および開始剤濃度に依存して、広い限界の間で変動することができる反応時間により支配される。多段攪拌反応槽カスケード中で行われる連続反応も、有利である。

【0024】本発明の方法の反応時間は、1-10時間である。

【0025】反応混合物中の連続的な、またはバッチ的な圧力の減少は、基本的には任意の通常の技術的装置、例えばバルブ、ノズルまたは減圧管を使用することにより行うことができる。この反応中に得られたすべてのまたは一部のガスは、好ましくは工程に戻される。

【0026】ポリマー中の残存モノマー濃度を下げするために、反応期間の終わりにポリマーが融成物として存在するような圧力減少法を行うことが有利である。これは、制御された圧力減少工程中、残存モノマーをポリマー相からCO₂-リッチ相へ抽出することを意味する。残存モノマー含量に関して従来の要求を達成するために、圧力減少に先立ち、さらに超臨界CO₂を反応槽に加えることが有利であることがある。圧力を大気圧に戻した後、ポリマーは、均一温度を有する融成物として得られ、そして造粒することができる。

【0027】ラジカル溶液重合中、超臨界CO₂の使用は、他のほとんどの溶媒とは対比的に、実質的に移動反応が観察されず、したがってより高分子量を達成できるので、特に有利であることが証明された。さらに超臨界CO₂中での重合は、従来の溶媒中での重合に比べて、低い粘性を生じる。

【0028】高分子量のポリマー、特にエラストマーを製造するために、上述した2つの方法を特に有利に使用することができる。非常に低い粘着性およびより良い加硫特性を持つ生成物が生成し、これらはEVMおよびAEMゴムに関する背景の従来技術と比べて、大きく向上した特性を有する。

【0029】超臨界CO₂を使用する重合混合物の低い粘性により、熱の分散が大きく向上しそして混合物は攪

拌し易くなるので、重合をより高い転化率まで続行することができる。これらの工程の利点は、これまでに行われた方法の経済的可能性を向上させる。

【0030】従来常用の溶媒を使用しないために、回収および精製工程も不必要である。重合混合物の処理は、好ましくは任意の残存モノマーも CO_2 が分離されるときに大部分除去されるように行われる。次にポリマーのさらなる精製工程を、常法で行うことができる。

【0031】

【実施例】平均分子量および分子量分布はGPC分析により測定し、そして生成物はFTIRにより化学的に特性決定した。

【0032】実施例1

22.5gの酢酸ビニル、42.5バールのエチレンおよび0.502gのアゾビス-イソブチロジニトリルを、最初に400mlのオートクレーブに導入した。次に87gの二酸化炭素を計量しながら、攪拌機および加熱機が装備されているオートクレーブに供給した。反応混合物を攪拌し(800rpm)、そして70℃に加熱した。そのとき圧力は100バールであった。反応混合物が70℃かつ100バールで6時間経過した時、オートクレーブの内容物を冷却し、そして大気圧に戻した。無色の生成物が24%の収率で得られた。この生成物の平均分子量は、 $15.3 \times 10^3 \text{g/mol}$ であった。生成物は72%の酢酸ビニルを含有した。

【0033】実施例2

43gの酢酸ビニル、58バールのエチレンおよび0.5024gのアゾビス-イソブチロジニトリルを、最初に400mlのオートクレーブに導入した。次に80gの二酸化炭素を計量しながら、攪拌機および加熱機が装備されているオートクレーブに供給した。反応混合物を攪拌し(800rpm)、そして80℃に加熱した。そのとき圧力は118バールであった。反応混合物が80℃かつ118バールで6時間経過した時、オートクレーブの内容物を冷却し、そして大気圧に戻した。無色の生成物が40%の収率で得られた。この生成物の平均分子量は、 $148 \times 10^3 \text{g/mol}$ (6の非均一性を持つ)であった。生成物は56%の酢酸ビニルを含有した。

【0034】実施例3

22.5gの酢酸ビニル、42.5バールのエチレンおよび0.502

4gのアゾビス-イソブチロジニトリルを、最初に400mlのオートクレーブに導入した。次に180gの二酸化炭素を計量して、攪拌機および加熱機が装備されているオートクレーブに供給した。反応混合物を攪拌し(800rpm)、そして80℃に加熱した。そのとき圧力は170バールであった。反応混合物が80℃かつ170バールで6時間経過した時、オートクレーブの内容物を冷却し、そして大気圧に戻した。無色の生成物が12%の収率で得られた。生成物の平均分子量は、 $5 \times 10^3 \text{g/mol}$ (0.92の非均一性を持つ)であった。生成物は54%の酢酸ビニルを含有した。

【0035】本発明の主な特徴および態様は、次の通りである。

【0036】1. エチレンと極性モノマーを圧力下で、不活性希釈剤として超臨界二酸化炭素の存在下で反応させる、エチレンと極性モノマーのコポリマーの製造方法。

【0037】2. エチレンと酢酸ビニルを、超臨界二酸化炭素の存在下で、31-200℃の温度および73-3000バールの圧力下で重合させる、上記1に記載の方法。

【0038】3. エチレンとメチルアクリレートを超臨界二酸化炭素の存在下で、31-200℃の温度および73-3000バールの圧力下で重合させる、上記1に記載の方法。

【0039】4. モノマー混合物に対して5-1500重量%の二酸化炭素を使用する、上記1に記載の方法。

【0040】5. エチレンと酢酸ビニルを20/80-80/20のモル比で使用する、上記2に記載の方法。

【0041】6. エチレンとメチルアクリレートを20/80-80/20のモル比で使用する、上記3に記載の方法。

【0042】7. 反応時間が1-10時間である、上記1に記載の方法。

【0043】8. 反応が管状流反応槽中で行われる、上記1に記載の方法。

【0044】9. 反応が多段攪拌反応槽カスケード中で行われる、上記1に記載の方法。

【0045】10. 反応混合物が反応槽を出た後で大気圧に戻され、そして得られたすべてのまたは一部のガスが圧縮後に工程に戻される、上記1に記載の方法。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶

C 08 F 220:14)

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

(72) 発明者 ヘルムート・バルトマン

ドイツ52385ニデゲン・ゲデルスハイマー
ミューレ

(72) 発明者 ハンス-エーリヒ・ガシエ

ドイツ51519オーデンタール・ミヒヤエル
スヘーエ10

(72)発明者 マルティン・ホツホ
ドイツ42657ゾーリンゲン・ヘリベルトベ
ーク10

(72)発明者 ハインツ-ヘルマン・グレフエ
ドイツ50825ケルン・ゴットフリート-ダ
ニエルス-シュトラッセ21

THIS PAGE BLANK (USP)